

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-247426

(43)Date of publication of application : 26.09.1995

(51)Int.Cl.

C08L 79/08

C08L 63/00

(21)Application number : 06-038454

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1994

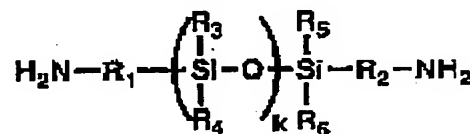
(72)Inventor : YOSHIDA TATSUHIRO
TAKAHAMA KEIZO
OKAAKE SHIYUUSAKU

(54) HEAT-RESISTANT RESIN COMPOSITION EXCELLENT IN LOW-TEMPERATURE PROCESSABILITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject composition, containing a specific polyamide resin, an epoxy compound, a compound reactive therewith and a coupling agent, excellent in high-temperature adhesion and reliability of heat resistance and useful as flexible printed wiring boards, heat-resistant adhesive tapes, etc.

CONSTITUTION: This resin composition contains (A) 100 pts.wt. polyimide resin, soluble in organic solvents and having $\leq 350^\circ \text{C}$ glass transition temperature, (B) 5-100 pts.wt. epoxy compound containing ≥ 2 epoxy groups in the molecule, (C) 0.1-20 pts.wt. compound having active hydrogen reactive with the component (B), and (D) 0.1-50 pts.wt. coupling agent such as a silane coupling agent. Furthermore, the component (A) preferably contains a compound expressed by the formula [R1 and R2 each is a 1-4C bivalent aliphatic group or a bivalent aromatic group; R3 to R5 each is a monovalent aliphatic group or a monovalent aromatic group; (k) is 1-20] in an amount of 5-50mol% based on the total amount of the amine component.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.02.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2996857

[Date of registration] 29.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

English Translation of JP 2996857 B2

* NOTICES *

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
3. The drawings and tables are not translated.

[Claims for the Patent]

[claim 1]

(A) Glass transformation temperature soluble in organic solvent, 100 polyimide resin part by weight of less than or equal to 350 degrees Celsius,

(B) 5-100 epoxy compounds part by weight having the epoxy function which is more than two by the end of one molecule at least,

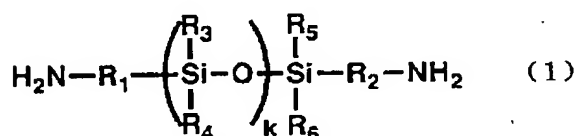
(C) 0.1-20 compound part by weight having the epoxy compounds and the active hydrogen basis that can be responded,

(D) Superior heat resistant resin composition of cryostatic temperature processing characteristics including a main ingredient including 0.1-50 coupling agent part by weight.

[claim 2]

Superior heat resistant resin composition of cryogenic temperature workability as claimed in claim 1 that is polyimide resin 5-50 mol % of amine component total amount contains the siloxane chemical agent which an ingredient (A) is shown to in a general formula (1), and to become.

[chemical formula 1]



(1-20 a ceremony, R1, R2, :, aliphatic group of carbon number 1-4 of bivalent or aromatic group R3, R4, R5, R6, :, aliphatic group of monovalence or aromatic group k, :, integers)

[claim 3]

Claim 1 that an ingredient (D) is silane coupling agent and superior heat resistant resin composition of cryostatic temperature processing characteristics as claimed in claim 2.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application Field]

Be superior to heat resistance and the present invention relates to heat resistant resin composition superior in organic solvent in soluble in formation workability.

[0002]

[Prior Art]

Because heat resistance can be superior to electrical characteristics in flame resistance highly, it is

wide, and polyimide resin is used as resin varnish in flexible printed wiring board and base material of heat resistance adhesion tape as film by insulating film between layer of semiconductor, surface protective coat. However, conventional polyimide resin has high moisture sorption and can be superior to heat resistance, but on the other hand it was insoluble non-solubility, and melting point was extremely high, and there was not at all despite the material which was easy to be used in point of workability. In addition, is used as implementation materials of semiconductor by insulating film between the strata, first surface protective coat, but these apply precursor polyamic acid of soluble polyimide resin to a semiconductor surface in organic solvent, solvent is removed by heat treatment, and imide becomes, and it is used. As this occurs, a high temperature drying step of higher than 300 degrees Celsius is needed to completely push forward imide so that, in addition, 揮散 can place amide system solvent of the high boiling point. Because of this is exposed to a high temperature, it makes degradation of thermal loss streak and element of member to use elsewhere is invited, and yield in an assembly process deteriorate. In addition, because moisture sorption of coating is high, moisture taken in in high temperature evaporated at a stretch, and there were a puff and a problem to cause crack.

[0003]

Film glue is formed from the polyimide resin composition which was already made imide in soluble as a method to improve the shortcoming by organic solvent, methods to crimp heat to the body which this is adhered to by are suggested (Japanese Patent Laid-Open No. 5-105850, 112,760, a 112761 bulletin are referred to). However, fear to give the materials which in this case great high temperature is needed, and is adhered to processing by if glass transformation temperature of polyimide resin is high which use polyimide resin as hot melt-shaped bonding adhesive thermal loss streak is big. On the other hand, there were problems not to be able to keep characteristic to be heat-resistant of polyimide resin alive enough when glass transformation temperature of polyimide resin was lowered to apply cryostatic temperature processing characteristics.

[0004]

[Problems to be solved by the Invention]

As a result that the present invention repeated investigation zealously was superior to heat resistance and and superior heat resistant resin of formation workability in a cryostatic temperature should have been got, when chemical agent having epoxy compounds, the epoxy compounds and the active hydrogen radical which can be responded and coupling agent are added in polyimide resin of specify configuration, what the problem can solve is found, the present invention was arrived at.

[0005]

[Means to solve the Problems]

Heat resistant resin composition of the present invention is 5-100 epoxy compounds part by weight having the epoxy function which is older than at least 2 by the end of one molecule for 100 polyimide resin part by weight that glass transformation temperature is soluble in organic solvent of less than or equal to 350 degrees Celsius, the epoxy compounds and the active hydrogen radical which can be responded with superior heat resistant resin composition of cryogenic temperature

workability including containing 0.1-20 chemical agent part by weight, 0.1-50 coupling agent part by weight as main constituent.

[0006]

It is desirable that the polyimide resin of the present invention was provided by polymerizing two tetracarboxylic acid anhydride and aromatic diamine of higher than one kind or two kinds chosen than 3,3', 4,4'-biphenyl tetracarboxylic acid anhydride, 3,3', 4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid anhydride, 4,4'-Oxidi Ziv Tal acid anhydride, group comprising two ethylene glycol screw bird merit acid anhydride.

[0007]

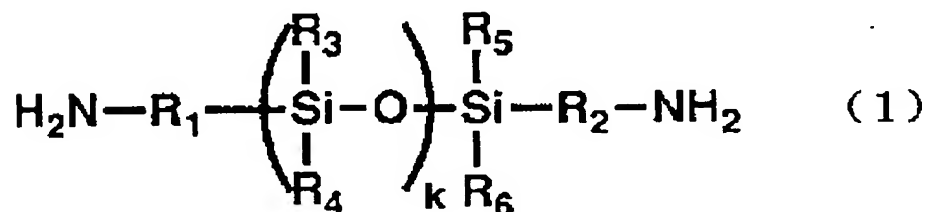
For example, as aromatic diamine used for production of the polyimide, 2,2'-screw (four four - (-aminophenoxy) phenyl) propane, 1,3'-screw (three - aminophenoxy) benzene, 2,2'-screw (four four - (-aminophenoxy) phenyl) hexafluoropropane, 2,2'-screw (four - aminophenoxy) hexafluoropropane, screw -4 - (four - aminophenoxy) phenyl sulfone, bis -4 - (three - aminophenoxy) phenyl sulfone can be given, or they are used together alone, and it can be used.

[0008]

In addition, what 5-50 mol % of diamine constituent total amount uses siloxane chemical agent expressed in formula (1) for a Kazunari minute of a diamine ingredient of the polyimide as depend and is desirable.

[0009]

[chemical formula 1]



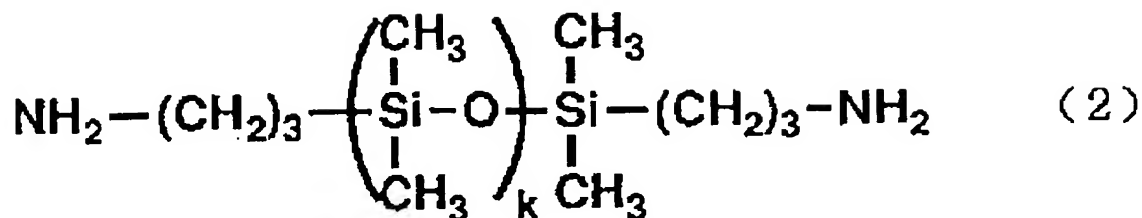
(1-20 a ceremony, R1, R2,;, aliphatic group of carbon number 1-4 of bivalent or aromatic group R3, R4, R5, R6,;, aliphatic group of monovalence or aromatic group k,;, integers)

[0010]

If there are less siloxane compounds expressed in an expression (1) than 5 mol % of total amount of diamine constituent, solubility to organic solvent falls, when 50 mol % is gone over, glass transformation temperature is remarkable, and it falls, and it is heat-resistant, and a problem produces. Even more particularly, preferred □ presented in follows general formula (2) for concreteness as a siloxane compound presented in a general formula (1), □ - bis (three - aminopropyl) poly dimethylsiloxane (APPS), and particularly preferred from glass transformation temperature, adhesive property, heat-resistant point 4-10 field a value of k. These siloxane compounds can use more than two kinds together not to mention using alone. Preferred in the field of application that it makes much of adhesive property a thing of k =4-10 is blended with k =1 in particular, and to use.

[0011]

[chemical formula 2]



(1-20 a ceremony, k, integers)

[0012]

Equivalent ratio of acid in polycondensation reaction and amine component is important factor determining molecular weight of provided polyamic acid. It is preferable that there is correlation between molecular weight of a polymer and physical properties, number average molecular weight in particular and mechanical property, and it is known. Mechanical property is good so that number average molecular weight is big. Thus, it is necessary to be high molecular weight to some extent to get superior strength practically. According to the present invention, equivalent ratio r of acid and amine component are preferable than $0.900 \leq r \leq 1.06$, and a thing in a range of $0.975 \leq r \leq 1.025$ is preferable. But it is number of the equivalent amount / of all $r = [\text{acid}] / [\text{the number of the equivalent amount of all amine component}]$. r 0.900 are less than, and adhesive force becomes weak molecular weight is low, and to become fragile. In addition, when 1.06 are exceeded, carboxylic acid of unreacting does decarboxylation in heat, and gas generation, effervescence are caused, and there can be an unfavorable thing.

[0013]

If there is dicarboxylic acid anhydride or that monoamine is added in the range of the acid / amine mole ratio for molecular weight control of polyimide resin, this is not disturbed particularly. Reaction with two tetracarboxylic acid anhydride and diamine is performed by a well-known method in aprotic polar solvent. Aprotic polar solvent is N, N- dimethylformamide (DMF), N, N- dimethylacetamide (DMAC), N- carbonyl -2 - pyrrolidone (NMP), tetrahydrofuran (THF), diglyme, cyclohexanone, 1,4- dioxane (1,4- DO). Aprotic polar solvent may use only one kind, and more than two kinds are mixed, and it may be used. As this occurs, non polar solvent having compatibility is mixed with the aprotic polar solvent, and it may be used. Aromatic hydrocarbon such as toluene, xylene, solvent naphtha is used well. It is preferable for a ratio of non polar solvent in mixed solvent to be less than 30 % by weight. This is so that there is danger that non polar solvent 30 is more than % by weight, and dissolving power of solvent deteriorates, and polyamic acid precipitates. Reaction with two tetracarboxylic acid anhydride and diamine dissolves well dry diamine constituent in the said article reaction solvent which refined dehydration, cyclization factor 98% depend on this, and preferably two well dry tetracarboxylic acid anhydride of higher than 99% is added, and reaction can be gone ahead through.

[0014]

In this way thermal dehydration cyclization does got polyamic acid solution in organic solvent successively, and imide becomes, and it is done in polyimide. It makes, in addition, do azeotropy by

the end of system, and the water which occurred by means of reaction drains the organic solvent which does not do water and compatibility using apparatus such as Dean Stark (Dean-Stark) pipe imide in the system outside to interfere with ring closure reaction. Dichlorobenzene is known for the organic solvent which does not do water and compatibility, but because there is danger that it is contaminated with Cl constituent for electronics use, the preferably aromatic hydrocarbon is used. In addition, imide does not disturb that compounds such as acetic acid anhydride, α -picoline, pyridine are used as a catalytic substance of reaction.

[0015]

In the present invention, degree is high in imide cyclization, because if a rate is low, imide is had in heat at the time of use, and aqua occurs, and imide is unfavorable moderately, it is desirable that it depends more than 95%, and preferably factor is achieved imide of higher than 98%.

[0016]

Ingredient (B) epoxy compounds to use in heat resistant resin composition of the present invention has two epoxy function by the end of one molecule at least, if compatibility with polyimide resin of constituent (A) is had, is not limited to particularly, but the thing that solubility to solvent of polyimide resin is good is desirable. By way of example only, diglycidyl ether of bisphenol A type, diglycidyl ether of bisphenol F type, phenol Novolak type epoxide resin, biphenyl type epoxy compounds are given. As for the quantitative ratio of the epoxy compounds, a thing in a range of 10-70 part by weight is particularly preferable 5-100 part by weight as against 100 ingredient (A) polyimide resin part by weight. It is less than five part by weight, and the effect which epoxy compounds of non-hardening is added, and fall cryogenic temperature workability is given to in softening temperature of a resin composition is hard to appear, when 100 part by weight can be asked for, it will fail in heat resistance of polyimide resin and is unfavorable.

[0017]

In addition, the thing that compatibility with epoxy compounds of polyimide resin and constituent (B) of constituent (A), solubility to solvent of polyimide resin are good is desirable for chemical agent having ingredient (C) epoxy compounds to use in heat resistant resin composition of the present invention and the active hydrogen radical which can be responded. By way of example only, resol, Novolak, amine compound are given. 0.1-20 part by weight gets together as against 100 polyimide resin part by weight of an ingredient (A), and preferably a combination ratio of an ingredient (C) is 0.5-10 part by weight. It is less than 0.1 part by weight, and rate of reaction of epoxy compounds of non-hardening becomes extremely low, and effect expected with the present invention does not appear. In addition, control of a resinous flow when resinous degree of elasticity in high temperature falls is difficult. On the other hand, when 20 part by weight is surpassed, gel is easy to come to occur in a resin solution state, and is failed workability, it fails in heat resistance of a resin composition again, it is unfavorable.

[0018]

In addition, the thing that compatibility with epoxy compounds of polyimide resin and constituent (B) of constituent (A), solubility to solvent of polyimide resin are good is desirable for ingredient (D) coupling agent to use in heat resistant resin composition of the present invention. By way of

example only, coupling agent and titanium system of silane system, coupling agent of zircon system are given. Silane system coupling agent is particularly preferable at a point of compatibility and solubility. 0.1-50 part by weight gets together as against 100 polyimide resin part by weight of an ingredient (A), and preferably a combination ratio of coupling agent is 0.5-30 part by weight. When it is less than 0.1 part by weight, and the resin composition is applied to adhesion bond field of application, the effect which can improve adhesion with the materials which are adhered by does not appear. When 50 part by weight is surpassed, heat resistance of a resin composition is lost, it is unfavorable.

[0019]

A minute inorganic filler may be blended in the range that does not lose the processing characteristics, heat resistance in heat resistant resin composition of the present invention.

[0020]

According to the present invention, chemical agent having epoxy compounds and the epoxy compounds and the active hydrogen radical which can be responded and coupling agent are just added in provided polyimide solution, and it can be done with heat resistant resin composition solution. In addition, the polyimide solution is spent by the end of poor solvent, and it makes precipitate reprecipitation, and unreacting thing Ma is removed, and polyimide resin is refined, it dries, and it can be used as solid polyimide resin. It is desirable field of application disliking a high temperature process and impurities in particular and exogenous material dissolve in organic solvent in field of application becoming a problem again, and to do with filtration purification varnish. Solvent to use then contemplates processing working properties, low solvent of the boiling point can be selected.

[0021]

In polyimide resin of the present invention, 1,4- dioxane, tetrahydrofuran, jig lime can be used as low boiler of less than or equal to boiling point 200 degrees Celsius as ethers solvent in acetone, butanone, methyl isobutyl ketone, cyclopentanone, cyclohexanone as ketones solvent. These solvent may use alone, and more than two kinds are mixed, and it can be used.

[0022]

[Operations]

In polyimide resin of the present invention, as for the compound having epoxy compounds, the epoxy compounds and the active hydrogen basis that can be responded and the heat resistant resin composition which added keying agent, glass transformation temperature in an appearance falls than glass transformation temperature of the polyimide resin, and cryogenic temperature workability improves. On the other hand, adhesive force in high temperature area improves than the polyimide resin than glass transformation temperature, physical property in high temperature field that thermal shock such as IR riff low is given, and exfoliation is not recognized either improves. As for the detailed mechanism as opposed to this peculiar phenomenon, there is the part which is not yet clear, but product of the low molecular weight which chemical agent having epoxy compounds and active hydrogen radical or coupling agent responded acts as plasticizer for polyimide resin of specify configuration, and give coefficient of elasticity in cryogenic temperature

field than glass transformation temperature of the polyimide resin low, and it is occupied, therefore, improvement of working properties in cryogenic temperature such as adhesive property, workability is brought. On the other hand, a three-dimensional network is formed than glass transformation temperature in high temperature area by the given heat, give flowability of polyimide resin low, and it is occupied, it is thought that maintenance or improvement succeeds in getting heat resistance of the, therefore, polyimide resin. Compatibility of cryostatic temperature processing characteristics and heat resistance reliability in high temperature is measured by the above-mentioned system. The present invention is explained by an example in detail as follows, but is not limited by these examples.

[0023]

[Examples]

NMP791g which it is spin-dried, and was refined is put in a dry nitrogen gas introduction pipe, heat extractor, a thermometer, four shares of flask comprising agitator (composition of polyimide resin PI -1), while draining a nitrogen gas, it is intense, and it is stirred for 10 minutes. 2,2- screw (four four - (- aminophenoxy) phenyl) propane (BAPP) 73.8,926g (0.180 mol), 1,3- screw (three - aminophenoxy) benzene (APB) 17.5,402g (0.060 mol), □ □ - screw (three - aminopropyl) poly dimethylsiloxane (APPS, expression (2)) 50.2,200g (mean molecular weight 837, 0.060 mol) are spent next, system is heated at 60 degrees Celsius, till it becomes uniform, it is stirred. After the dissolution, system is cooled to 5 degrees Celsius in an ice-water bath uniformly, 3,3', 4,4' two' - biphenyl tetracarboxylic acid anhydride (BPDA) 44.1,330g (0.150 mol), two ethylene glycol screw bird merit acid anhydride (TMEG) 61.5,445g (0.150 mol) can be written for 15 minutes with being powdered, and it is added, it continued being stirred afterwards for three hours. The flask was kept 5 degrees Celsius the other day. A nitrogen gas introduction pipe and heat extractor are taken off afterwards, the Dean Stark pipe which satisfied xylene is loaded in flask, pro-, xylene 198g were added. The water which system was heated at 175 degrees Celsius replacing with oil bath, and occurred was removed in the system outside. The building-up of water from system was not accepted when it heated for four hours. This reaction solution is spent by the end of a large quantity of methanol after cooling, it made precipitate polyimide resin. Solid content was decompressed at 80 degrees Celsius after filtration for 12 hours, and it dried, and, except solvent, hard resin of 227.79g (yield 92.1%) was got. Absorption of 5.6 μ m to come from cyclic imide combination was accepted when infrared absorption spectrum was measured in KBr pellet method, but that imide became as for these approximately 100% resin was checked without can recognize absorption of 6.06 μ m to come from amide bond.

[0024]

In this way, as for the got polyimide resin, glass transformation temperature interested 148 degrees Celsius, and what degree of elasticity well dissolved in 180kgf / mm², dimethylformamide (DMF), 1,4- dioxane (1,4- DO) was checked.

[0025]

(polyimide resin PI -2, composition of PI -3)

PI -2 and PI -3 were got with composition of polyimide resin PI -1 similarly. Provided polyimide

resin PI -1, PI -2 and physical properties of PI -3 were shown for table 1.

[0026]

[table 1]

[0027]

BTDA of a column of monoMa, ODPa, DPX 3,3 present ', 4,4 two' - benzophenone tetracarboxylic acid anhydride, 4,4 two ' - Oki ti Ziv Tal acid anhydride, 2,5- dimethyl -p- phenylenediamine respectively, APDS 1,3- present bis (three - aminopropyl) tetramethyldisiloxane (expression (2), k =1). S of a column of solubility shows that solvent to fall under is dissolved in. The glass transformation temperature was found by the DSC measurement. Room temperature was drawn out, and the tension test measured at speed 5mm / min. The Young's modulus of elasticity was found by viscoelasticity spectrometer.

[0028]

(example 1)

Polyimide resin PI -1, 100g and DMF350g are put in a glass flask, it makes it is stirred at room temperature enough, and completely dissolve polyimide. After having dissolved uniformly, bisphenol A type epoxy compounds (made in shell epoxy Co., Ltd. エピコート 828, oil) 40g were added, and it was stirred at room temperature for two hours. It was confirmed that it dissolved uniformly afterwards, and silane coupling agent (tris methoxyethoxy vinylsilane, KBC1003, a product made in Co., Ltd. Shinetsu chemistry) 5g were added, and it was stirred at room temperature for one hour. While it is confirmed that it dissolves uniformly, and beating system at resole resin (PR -50781, a product made in Co., Ltd. Sumitomo Durez) 5.0g, it was added slowly. It was stirred sequentially for two hours, and heat resistant resin solution was prepared. There was as a state of uniform solution without this solution composition was left at room temperature for five days, and gelating.

[0029]

In this way a got resin solution is applied to a mirror polishing stainless-steel plate in doctor blade, a film of thickness 50μm was got. The drying temperature was drying time 20 minutes with maximum 195 degrees Celsius. Solubility, glass transformation temperature are drawn out, and characteristic properties, Young's modulus of elasticity are shown for table 2.

[0030]

This varnish is applied to one side of a polyimide film (commercial name ユービレックス SGA, thickness 50μm, a product made in Ube Industries, Ltd.) in reverse roll coater, thickness of an adhesive layer got adhesion tape of 30μm. The drying temperature was drying time 15 minutes with maximum 200 degrees Celsius. Heat crimps this adhesion tape 42 to plate of alloy, and a sample bar is made (heat attaches by pressure for 250 degrees Celsius two seconds annealing did pressure at 250 degrees Celsius after open for 30 seconds.), The pressure force to hang in an adhesive surface was 4kgf / cm² as a result of calculation from gage pressure and the adhesive surface product). The result that it is pulled, and measured 180 degrees peel strength at testing machine is shown to table 2. The adhesive strength measured ordinary state and room

temperature after having processed at a pressure cooker (100% to be saturated for 125 degrees Celsius, 48 hours) and 180 degrees peel hardness at 240 degrees Celsius (pulling speed 50mm / min). In the breaking side of a sample bar, the adhesion bond resin layer does a cohesion failure, the foaming was not recognized at all.

[0031]

(example 2 to 4)

A resin solution is prepared by combination shown in table 2 with example 1 similarly, a film, adhesion tape were got. A provided evaluation result is shown for table 2.

[0032]

[table 2]

[0033]

S of a column of solubility shows that solvent to fall under is dissolved in. The glass transformation temperature was found by the DSC measurement. Room temperature was drawn out, and the tension test measured at speed 5mm/ min. About ingredient (B) epoxy compounds to use, as for エピコート 828, biphenyl type epoxy compounds エピコート YX-4000H, oil show a product made in shell epoxy Co., Ltd. to product made in Co., Ltd. shell epoxy, YX-4000H bisphenol A type epoxy compounds, oil respectively. About an ingredient (C) to use, PR -50781, 175, 22193 are made in Sumitomo Durez Co., Ltd. The ingredient (D) coupling agent to use used KBC1003 (tris methoxyethoxy vinylsilane), KBE1003 (triethoxyvinylsilane), a product made in Co., Ltd. KBM573 (N- phenyl - \square - aminopropyltrimethoxysilane) Shinetsu chemistry.

[0034]

(comparative example 1-4)

A resin composition only for polyimide resin or the resin composition which added kind or two kinds among ingredient (B) - (D) was adjusted. Adhesion tape is made with an example similarly next, adhesive strength with 42 alloy plate was measured. The result was shown for table 3.

[0035]

[table 3]

[0036]

Among table, EOCN shows phenol Novolak type epoxy compounds EOCN-1020, a product made in Nippon Kayaku Co., Ltd. But, from a result of table two or three, as for the adhesive strength of a resin film of an example, the strength slightly deteriorates after moisture uptake. In addition, although it falls in comparison with ordinary state, adhesive strength at the time of heat is compared with it of a comparative example after moisture uptake, and hardness is big, and that it falls can be prevented. Adhesive strength at the time of moisture uptake fever can be prevented from falling greatly with the present invention from the above-mentioned example, that it is provided is shown to superior film adhesive in heat resistance and formation workability.

[0037]

[Effects of the Invention]

According to the current invention, high film adhesive of the reliability that balanced plastic treatment processing characteristics with heat resistance can be provided. Because it is soluble in low boiling point solvent, residual solvent can be approximately completely lost, in addition, high temperature process for imide is unnecessary in processing, and there is not development of moisture so that is already become imide. In addition, it is effective at all for continuous working properties and a case in need of clean atmosphere in what can be used as a film without initial adhesion. Because of this utility value is extremely high for electronics material charges requiring heat resistance with high reliability industrially.

[0038]

A method of use of a resin composition of the present invention is not limited in particular, but all of resin component can be used as compatible insulator, film glue of heat resistance and workability in film by film casting in coating and ディッピング as resin varnish dissolved in organic solvent uniformly.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第2996857号
(P2996857)

(45) 発行日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(24) 登録日 平成11年10月29日(1999.10.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	
C 0 8 K 5/5419		C 0 8 K 5/54	C
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	A

請求項の数3(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-38454	(73) 特許権者	000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号
(22) 出願日	平成6年3月9日(1994.3.9)	(72) 発明者	吉田 達弘 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
(65) 公開番号	特開平7-247426	(72) 発明者	高浜 啓造 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
(43) 公開日	平成7年9月26日(1995.9.26)	(72) 発明者	岡明 周作 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内
審査請求日	平成10年2月19日(1998.2.19)	審査官	村上 騎見高

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温加工性の優れた耐熱性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

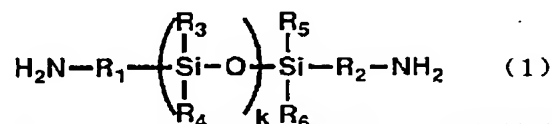
【請求項1】 (A) 有機溶剤に可溶なガラス転移温度が350℃以下のポリイミド樹脂100重量部と、

(B) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物5～100重量部と、(C) 該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.

1～20重量部と、(D) カップリング剤0.1～50重量部とを主たる成分として含有していることを特徴とする低温加工性の優れた耐熱性樹脂組成物。

【請求項2】 成分(A) が一般式(1) で表されるシロキサン化合物をアミン成分総量の5～50モル%含有してなるポリイミド樹脂である請求項1記載の低温加工性の優れた耐熱性樹脂組成物。

【化1】

(式中、R₁, R₂: 二価の、炭素数1～4の脂肪族基または芳香族基R₃, R₄, R₅, R₆: 一価の脂肪族基または芳香族基
k: 1～20の整数)

【請求項3】 成分(D) がシランカップリング剤である請求項1および請求項2記載の低温加工性の優れた耐熱性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性に優れ、かつ有機溶剤に可溶で成形加工性に優れた耐熱性樹脂組成物に

関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリイミド樹脂は、耐熱性が高く難燃性で電気絶縁性に優れていることからフィルムとしてフレキシブル印刷配線板や耐熱性接着テープの基材に、樹脂ワニスとして半導体の層間絶縁膜、表面保護膜に広く使用されている。しかし、従来のポリイミド樹脂は吸湿性が高く、耐熱性に優れている反面不溶不融であったり融点が極めて高く、加工性の点で決して使いやすい材料とはいえなかった。また半導体の実装材料として層間絶縁膜、表面保護膜などに使用されているが、これらは有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂の前駆体ポリアミック酸を半導体表面に塗布し、加熱処理によって溶剤を除去すると共にイミド化して用いている。この時、イミド化を完全に進めるために、また高沸点のアミド系溶剤を揮散させるために300℃以上の高温乾燥工程を必要とする。このため高温にさらされ、他に使用する部材の熱損傷や素子の劣化を招きアセンブリ工程の収率を劣化させる。また、皮膜の吸湿性が高いため、高温時に吸収した水分が一気に蒸発して膨れやクラックの原因となるなどの問題があった。

【0003】前記の欠点を改良する方法として、有機溶剤に可溶で既にイミド化されたポリイミド樹脂組成物からフィルム状接着剤を形成し、これを被着体に熱圧着する方法等が提案されている（特開平5-105850、112760、112761号公報を参照）。しかしながら、ポリイミド樹脂をホットメルト型の接着剤として使用するこの様な場合、ポリイミド樹脂のガラス転移温度が高いと加工に非常な高温を要し被着材に熱損傷を与える恐れが大きい。一方、低温加工性を付与するためポリイミド樹脂のガラス転移温度を下げるとポリイミド樹脂の耐熱性という特徴を十分に生かすことができないという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性に優れ、かつ低温での成形加工性の優れた耐熱性樹脂を得るべく鋭意研究を重ねた結果、特定構造のポリイミド樹脂にエポキシ化合物、該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物、およびカップリング剤を添加すると、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到達したものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の耐熱性樹脂組成物は、ガラス転移温度が350℃以下の有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂100重量部に対して、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物5～100重量部、該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物0.1～20重量部、カップリング剤0.1～50重量部を主たる成分として含有してい

ることを特徴とする低温加工性の優れた耐熱性樹脂組成物である。

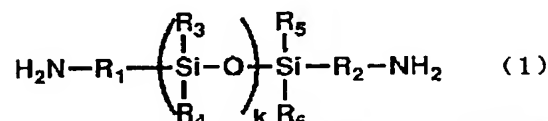
【0006】本発明のポリイミド樹脂は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、エチレングリコールビストリメリット酸二無水物からなる群より選ばれた1種または2種以上のテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとを重合させることにより得られたものであることが好ましい。

【0007】前記ポリイミドの製造に用いられる芳香族ジアミンとして、例えば、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサフルオロプロパン、ビス-4-(4-アミノフェノキシ)フェニルスルホン、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホンなどを挙げることができ、それらを単独、あるいは併用して使用することができる。

【0008】また前記ポリイミドのジアミン成分の成分として式(1)であらわされるシロキサン化合物をジアミン成分総量の5～50モル%用いることがより好ましい。

【0009】

【化1】



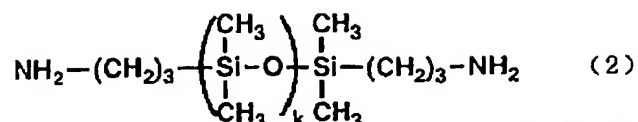
(式中、 R_1 , R_2 : 二価の、炭素数1～4の脂肪族基または芳香族基

R_3 , R_4 , R_5 , R_6 : 一価の脂肪族基または芳香族基
 k : 1～20の整数)

【0010】式(1)であらわされるシロキサン化合物がジアミン成分の総量の5モル%より少ないと有機溶剤への溶解性が低下し、50モル%を越えるとガラス転移温度が著しく低下し耐熱性に問題が生じる。さらに、一般式(1)で表されるシロキサン化合物として具体的には、下記一般式(2)で表される α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(APPS)が好ましく、特に k の値が4～10の範囲が、ガラス転移温度、接着性、耐熱性の点から好ましい。これらのシロキサン化合物は単独で用いることは勿論、2種類以上を併用することもできる。特に $k=1$ と上記 $k=4\sim10$ のものをブレンドして用いることは接着性を重視する用途では好ましい。

【0011】

【化2】



(式中、k：1～20の整数)

【0012】重縮合反応における酸成分とアミン成分の当量比は、得られるポリアミック酸の分子量を決定する重要な因子である。ポリマの分子量と物性、特に数平均分子量と機械的性質の間に相関があることは良く知られている。数平均分子量が大きいほど機械的性質が優れている。従って、実用的に優れた強度を得るためには、ある程度高分子量であることが必要である。本発明では、酸成分とアミン成分の当量比 r が

$$0.900 \leq r \leq 1.06$$

より好ましくは、

$$0.975 \leq r \leq 1.025$$

の範囲にあることが好ましい。ただし、 $r = [\text{全酸成分の当量数}] / [\text{全アミン成分の当量数}]$ である。 r が 0.900 未満では、分子量が低くて脆くなるため接着力が弱くなる。また 1.06 を越えると、未反応のカルボン酸が加熱時に脱炭酸してガス発生、発泡の原因となり好ましくないことがある。

【0013】ポリイミド樹脂の分子量制御のためジカルボン酸無水物あるいはモノアミンを添加することは上述の酸/アミンモル比の範囲であれば特にこれを妨げない。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、非プロトン性極性溶媒中で公知の方法で行われる。非プロトン性極性溶媒は、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、テトラヒドロフラン (THF)、ジグリム、シクロヘキサノン、1, 4-ジオキサン (1, 4-DO) などである。非プロトン性極性溶媒は、一種類のみ用いてもよいし、二種類以上を混合して用いてもよい。この時、上記非プロトン性極性溶媒と相溶性がある非極性溶媒を混合して使用しても良い。トルエン、キシレン、ソルベントナフサなどの芳香族炭化水素が良く使用される。混合溶媒における非極性溶媒の割合は、30重量%以下であることが好ましい。これは非極性溶媒が30重量%以上では溶媒の溶解力が低下しポリアミック酸が析出する恐れがあるためである。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、良く乾燥したジアミン成分を脱水精製した前述反応溶媒に溶解し、これに閉環率98%、より好ましくは99%以上の良く乾燥したテトラカルボン酸二無水物を添加して反応を進める。

【0014】このようにして得たポリアミック酸溶液を続いて有機溶剤中で加熱脱水環化してイミド化しポリイミドにする。イミド化反応によって生じた水は閉環反応を妨害するため、水と相溶しない有機溶剤を系中に加えて共沸させてディーン・スターク (Dean-Stark)

k) 管などの装置を使用して系外に排出する。水と相溶しない有機溶剤としてはジクロルベンゼンが知られているが、エレクトロニクス用としては塩素成分が混入する恐れがあるので、好ましくは前記芳香族炭化水素を使用する。また、イミド化反応の触媒として無水酢酸、β-ピコリン、ピリジンなどの化合物を使用することは妨げない。

【0015】本発明において、イミド閉環は程度が高いほど良く、イミド化率が低いと使用時の熱でイミド化が起こり水が発生して好ましくないため、95%以上、より好ましくは98%以上のイミド化率が達成されていることが望ましい。

【0016】本発明の耐熱性樹脂組成物において使用する成分 (B) エポキシ化合物は、少なくとも1分子中に2個のエポキシ基を有し、成分 (A) のポリイミド樹脂との相溶性を有するものであれば特に限定されるものではないが、ポリイミド樹脂の溶媒への溶解性が良好なものが好ましい。例えば、ビスフェノールA型のジグリシジルエーテル、ビスフェノールF型のジグリシジルエーテル、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ化合物等が挙げられる。前記エポキシ化合物の量比は成分 (A) ポリイミド樹脂100重量部に対して5～100重量部、特に10～70重量部の範囲にあることが好ましい。5重量部未満では、未硬化のエポキシ化合物を添加し樹脂組成物の軟化温度を下げ低温加工性をあげるという効果があらわれにくく、100重量部をこえるとポリイミド樹脂の耐熱性を損なうこととなり好ましくない。

【0017】また本発明の耐熱性樹脂組成物において使用する成分 (C) エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物は、成分 (A) のポリイミド樹脂や成分 (B) のエポキシ化合物との相溶性、ポリイミド樹脂の溶媒への溶解性が良好なものが好ましい。例えばレゾール、ノボラック、アミン化合物等が挙げられる。成分 (C) の配合割合は成分 (A) のポリイミド樹脂100重量部に対して0.1～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部である。0.1重量部未満では、未硬化のエポキシ化合物の反応率が極端に低くなり、本発明にて望まれる効果があらわれない。また高温時の樹脂の弾性率が低下している時の樹脂のフローの制御が困難である。一方、20重量部をこえると樹脂溶液状態でゲルが生じやすくなり加工性が損なわれ、また樹脂組成物の耐熱性を損ない、好ましくない。

【0018】また本発明の耐熱性樹脂組成物において使用する成分 (D) カップリング剤は、成分 (A) のポリイミド樹脂や成分 (B) のエポキシ化合物との相溶性、

ポリイミド樹脂の溶媒への溶解性が良好なものが好ましい。例えばシラン系のカップリング剤やチタン系、ジルコン系のカップリング剤等が挙げられる。特にシラン系カップリング剤が相溶性や溶解性の点で好ましい。カップリング剤の配合割合は成分(A)のポリイミド樹脂100重量部に対して0.1~50重量部、より好ましくは0.5~30重量部である。0.1重量部未満では、当該樹脂組成物を接着用途に用いる場合、被着材との密着性を向上させる効果が現れない。50重量部をこえると樹脂組成物の耐熱性を損ない、好ましくない。

【0019】本発明の耐熱性樹脂組成物にはその加工性、耐熱性を損なわない範囲で微細な無機充填材が配合されていても良い。

【0020】本発明では得られたポリイミド溶液にそのままエポキシ化合物や該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物、およびカップリング剤を添加し耐熱性樹脂組成物溶液とすることができる。また、該ポリイミド溶液を貧溶媒中に投入してポリイミド樹脂を再沈析出させて未反応モノマを取り除いて精製し、乾燥して固形のポリイミド樹脂として使用することもできる。高温工程を嫌う用途や特に不純物や異物が問題になる用途では、再び有機溶剤に溶解して濾過精製ワニスとすることが好ましい。この時使用する溶剤は加工作業性を考え、沸点の低い溶剤を選択することが可能である。

【0021】本発明のポリイミド樹脂では、ケトン系溶剤として、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、エーテル系溶剤として、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジグリムを沸点200℃以下の低沸点溶剤として使用することができる。これらの溶剤は単独で使用しても良いし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0022】

【作用】本発明のポリイミド樹脂に、エポキシ化合物、該エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物およびカップリング剤を添加した耐熱性樹脂組成物は、見かけ上のガラス転移温度が該ポリイミド樹脂のガラス転移温度より低下し低温加工性が向上する。一方、ガラス転移温度より高温域での接着力は該ポリイミド樹脂より向上し、IRリフローなどの熱衝撃を与えても剥離が認められないなどの高温域での物性が向上する。この特異な現象に対する詳細な機構は未だ明らかではない部分もあるが、エポキシ化合物と活性水素基を有する化合物あるいはカップリング剤が反応した低分子量の生成物は、特定構造のポリイミド樹脂に対して可塑剤として作用し該ポリイミド樹脂のガラス転移温度より低温域での弾性率を低下せしめ、よって接着性、加工性など低温での作業性の向上をもたらす。一方、ガラス転移温度より高温域ではその与えられた熱によって三次元網目構造が形成され、ポリイミド樹脂の流動性を低下せしめ、よ

って該ポリイミド樹脂の耐熱性を維持、あるいは向上せしめるものと考えられる。以上の機構によって低温加工性と高温時の耐熱信頼性の両立がはかられる。以下実施例により本発明を詳細に説明するが、これらの実施例に限定されるものではない。

【0023】

【実施例】

(ポリイミド樹脂PI-1の合成) 乾燥窒素ガス導入管、冷却器、温度計、攪拌機を備えた四口フラスコに、脱水精製したNMP 791gを入れ、窒素ガスを流しながら10分間激しくかき混ぜる。次に2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン(BAPP) 73.8926g(0.180モル)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB) 17.5402g(0.060モル)、 α , ω -ビス(3-アミノプロピル)ポリジメチルシロキサン(PPS、式(2)) 50.2200g(平均分子量837、0.060モル)を投入し、系を60℃に加熱し、均一になるまでかき混ぜる。均一に溶解後、系を氷水浴で5℃に冷却し、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(BPDA) 44.1330g(0.150モル)、エチレングリコールビストリメリット酸二無水物(TMEG) 61.5445g(0.150モル)を粉末状のまま15分間かけて添加し、その後3時間攪拌を続けた。この間フラスコは5℃に保った。その後、窒素ガス導入管と冷却器を外し、キシレンを満たしたディー・スターク管をフラスコに装着し、系にキシレン198gを添加した。油浴に代えて系を175℃に加熱し発生する水を系外に除いた。4時間加熱したところ、系からの水の発生は認められなくなった。冷却後この反応溶液を大量のメタノール中に投入し、ポリイミド樹脂を析出させた。固形分を濾過後、80℃で12時間減圧乾燥し溶剤を除き、227.79g(収率92.1%)の固形樹脂を得た。KBr錠剤法で赤外吸収スペクトルを測定したところ、環状イミド結合に由来する5.6 μ mの吸収を認めたが、アミド結合に由来する6.06 μ mの吸収を認めることはできず、この樹脂はほぼ100%イミド化していることが確かめられた。

【0024】このようにして得たポリイミド樹脂は、ガラス転移温度が148℃、引張り弾性率が180kgf/cm²、ジメチルホルムアミド(DMF)、1,4-ジオキサン(1,4-DO)に良く溶解することが確かめられた。

【0025】(ポリイミド樹脂PI-2、PI-3の合成) 前記のポリイミド樹脂PI-1の合成と同様にして、PI-2およびPI-3を得た。得られたポリイミド樹脂PI-1、PI-2およびPI-3の物性を表1に示した。

【0026】

【表1】

表1

		PI-1	PI-2	PI-3
モノマ				
	BPDA	50	60	
	BTDA		40	30
	ODPA			70
	TMEC	50		
	BAPP	60	20	65
	APB	20	55	
	DPX			20
	APPS	20	23	15
	APDS		2	
酸/アミンモル比		1.00	1.00	1.00
特 性				
溶解性	DMF	S	S	S
	1,4-DO	S	S	S
	THF	S	S	S
ガラス転移温度 ℃		148	133	170
引張り特性	弾性率 kgf/mm ²	180	170	219
	伸び %	6.02	5.81	5.94
	強度 kgf/mm ²	5.33	5.13	5.82
ヤング率	@30℃ GPa	2.05	1.58	1.94
	@250℃ MPa	<0.5	<0.5	0.8

【0027】モノマの欄のBTDA、ODPA、DPXは3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、2, 5-ジメチル-p-フェニレンジアミンをそれぞれ表し、APDSは1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(式(2)においてk=1)を表す。溶解性の欄のSは該当する溶媒に溶解することを示す。ガラス転移温度はDSC測定により求めた。引張り試験は室温、引張り速度5mm/minにて測定した。ヤング率は粘弾性スペクトロメーターにより求めた。

【0028】(実施例1) ガラス製フラスコにポリイミド樹脂PI-1、100gとDMF350gを入れ、室温で十分に攪拌しポリイミドを完全に溶解させる。均一に溶解した後、ビスフェノールA型エポキシ化合物(エピコート828、油化シェルエポキシ(株)製)40gを加え室温にて2時間攪拌した。その後均一に溶解していることを確認して、シランカップリング剤(トリスメトキシエトキシビニルシラン、KBC1003、信越化学(株)製)5gを加え室温にて1時間攪拌した。均一に溶解していることを確認してレゾール樹脂(PR-50781、住友デュレズ(株)製)5.0gを系を攪拌しながら徐々に加えた。引き続き2時間攪拌し耐熱性樹脂溶液を調製した。この溶液組成物は、室温にて5日間放置してもゲル化せず均一な溶液の状態のままであった。

【0029】このようにして得た樹脂溶液をドクターブ

レードで鏡面研磨ステンレス鋼板に塗布し、厚み50μmのフィルムを得た。乾燥温度は最高195℃で乾燥時間20分であった。溶解性、ガラス転移温度、引張り特性、ヤング率を表2に示す。

【0030】このワニスをリバースロールコーターでポリイミドフィルム(商品名ユービレックスSGA、厚み50μm、宇部興産(株)製)の片面に塗布し、接着剤層の厚みが30μmの接着テープを得た。乾燥温度は最高200℃で乾燥時間15分であった。この接着テープを42アロイのプレートに熱圧着して試験片を作製し(250℃2秒間熱圧着し、圧を開放後250℃で30秒間アニールした。接着面にかかる圧力はゲージ圧力と接着面積から計算の結果4kgf/cm²であった。)、引張り試験機にて180度ピール強度を測定した結果を表2に示す。接着強度は常態およびプレッシャークッカー(125℃、48時間、飽和100%)で処理した後の室温、および240℃での180度ピール強度を測定したものである(引張り速度50mm/min)。試験片の破断面は接着樹脂層が凝集破壊し、発泡は全く認められなかった。

【0031】(実施例2~4) 実施例1と同様にして表2に示す配合にて樹脂溶液を調製し、フィルム、接着テープを得た。得られた評価結果を表2に示す。

【0032】

【表2】

表2

実施例		1	2	3	4
樹脂組成物					
成分(A) (*1)		PI-1	PI-1	PI-2	PI-3
配合量 g		100	100	100	100
成分(B) (*2)		エポコート828	YX-4000H	YX-4000H	エポコート828
配合量 g		40	20	20	20
成分(C) (*3)		PR-50781	PR-175	PR-175	PR-22193
配合量 g		5.0	5.0	10	1.0
成分(D) (*4)		KBC1003	KBC1003	KBM573	KBM573
配合量 g		5.0	10	5.0	1.0
特性					
溶解性	DMF	S	S	S	S
	1,4-DO	S	S	S	S
	THF	S	S	S	S
ガラス転移温度 ℃		129	138	121	155
引張り特性	弾性率 kgf/cm ²	191	180	175	205
	伸び %	5.73	5.61	5.78	6.05
	強さ kgf/cm ²	5.03	5.18	5.17	5.25
ヤング率	@30℃ GPa	1.84	2.11	1.47	1.83
	@250℃ MPa	2.32	3.45	2.51	3.19
42704との接着強度 kgf/cm	常態	1.67	1.51	1.70	1.58
	PC処理後60℃	1.41	1.30	1.29	1.35
	PC処理後120℃	0.87	0.92	0.90	0.84

(*1) 成分(A): ポリイミド樹脂
 (*2) 成分(B): エポキシ化合物
 (*3) 成分(C): エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物
 (*4) 成分(D): カップリング剤

【0033】溶解性の欄のSは該当する溶媒に溶解することを示す。ガラス転移温度はDSC測定により求めた。引張り試験は室温、引張り速度5mm/minにて測定した。使用する成分(B)エポキシ化合物について、エポコート828はビスフェノールA型エポキシ化合物、油化シェルエポキシ(株)製、YX-4000Hはビスフェニル型エポキシ化合物エポコートYX-4000H、油化シェルエポキシ(株)製をそれぞれ示している。使用する成分(C)について、PR-50781、175、22193は住友デュレズ(株)製。使用する成分(D)カップリング剤はKBC1003(トリスメトキシ

シエトキシビニルシラン)、KBE1003(トリエトキシビニルシラン)、KBM573(N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン)信越化学(株)製を使用した。

【0034】(比較例1~4)ポリイミド樹脂のみの樹脂組成物あるいは成分(B)~(D)のうちで一種または2種加えた樹脂組成物を調整した。次に実施例と同様にして、接着テープを作製し、42アロイプレートとの接着強度を測定した。その結果を表3に示した。

【0035】

【表3】

表3

比較例	1	2	3	4
樹脂組成物				
成分(A) (*1)	PI-1	PI-2	PI-3	PI-1
配合量 g	100	100	100	100
成分(B) (*2)	—	EOCN-1020	—	エビコート828
配合量 g	—	50	—	20
成分(C) (*3)	—	PRS5647	PR-175	—
配合量 g	—	10	10	—
成分(D) (*4)	—	—	KB573	—
配合量 g	—	—	5.0	—
4270f 10 接着強度 kgf/cm	常態			
	1.98	1.81	1.78	2.05
	PC処理後60℃	0.72	1.52	0.47
	PC処理後9240℃	0.24	0.43	<0.1
				0.26

(*1) 成分(A) : ポリイミド樹脂
 (*2) 成分(B) : エポキシ化合物
 (*3) 成分(C) : エポキシ化合物と反応可能な活性水素基を有する化合物
 (*4) 成分(D) : カップリング剤

【0036】表中、EOCNはフェノールノボラック型エポキシ化合物EOCN-1020、日本化薬(株)製を示す。表2、3の結果から、実施例の樹脂フィルムの接着強度は吸湿後でもその強度はわずかに低下していない。また吸湿後熱時の接着強度は、常態と比べて低下するものの、比較例のそれと比べて強度が大きく低下することを防ぐことが可能である。以上の実施例から本発明により、吸湿熱時の接着強度が大きく低下することを防ぐことができ、耐熱性と成形加工性に優れたフィルム接着剤を得られることが示される。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性と成形加工性を両立させた信頼性の高いフィルム接着剤を提供することが可能である。低沸点溶媒に可溶であるため残留溶媒を

ほぼ完璧になくすることが可能で、また既にイミド化されているため、加工時にイミド化のための高温過程が不要で水分の発生も無い。またタックのないフィルムとして使用することができるので連続作業性やクリーンな環境を必要とする場合に非常に有効である。このため高信頼性と耐熱性を要求するエレクトロニクス用材料として工業的に極めて利用価値が高い。

【0038】本発明の樹脂組成物の使用方法是特に限定されるものではないが、樹脂構成成分の全てが有機溶剤に均一に溶解されている樹脂ワニスとして、コーティングやディッピングに、流延成形によってフィルムに、耐熱性と加工性の両立した絶縁材料、接着フィルム等として使用することができる。

フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平7-247427 (JP, A)
 特開 平7-247408 (JP, A)
 特開 平6-256472 (JP, A)
 特開 平6-308502 (JP, A)
 特開 平7-278412 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. ⁷, DB名)
 C08L 79/00 - 79/08
 C08G 73/00 - 73/26